

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 10 日 (10.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/02676 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 7/04, G02B 1/10, 1/11, G02C 7/04, B32B 27/40 (KAYANOKI, Hisayuki) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸136番 日本エーアールシー株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05814
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 4 日 (04.07.2001) (74) 代理人: 大島正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-204051 2000 年 7 月 5 日 (05.07.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本エーアールシー株式会社 (NIPPON ARC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸136番 Chiba (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栢木久往

(54) Title: TRANSPARENT LAMINATE, PLASTIC LENS FOR EYEGLASS AND PRIMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 透明積層体、眼鏡用プラスチックレンズおよびプライマー組成物

(57) Abstract: A transparent laminate having a transparent plastic substrate and, formed on at least one surface of the substrate, a coating film, wherein the coating film has been formed by applying a liquid primer composition comprising (A) a self-emulsified emulsion of a linear polyurethane having a pendant carboxylic acid group and having no crosslinking structure between polymer chains, (B) a sol of an inorganic oxide having a hydrophobic group on the surface thereof, and (C) a compound having 5 to 9 carbon atoms, at least one hydroxyl group, and at least one oxygen atom except that constituting the hydroxyl group in its molecule, followed by curing. The primer composition is novel and does not require a curing by heating at a high temperature. The transparent laminate exhibits high impact resistance even when it is coated with a reflection reducing film and also high heat resistance, and thus can be suitably used for eyeglasses.

[続葉有]

WO 02/02676 A1



(57) 要約:

プラスチック基材に塗布後に、高温での加熱硬化を必要としない新規なプライマー組成物およびそれを用いた、透明で、反射防止コートを施した場合でも耐衝撃性が高く且つ耐熱性が高い透明積層体例えば眼鏡用プラスチックレンズが提供される。この透明積層体は、(A) ペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造を持たない線状ポリウレタンの自己乳化エマルジョン、(B) 表面に疎水性基を有する無機酸化物のゾルおよび (C) 分子内に少なくとも1個の水酸基と水酸基を構成する酸素以外の酸素を少なくとも1個有する、炭素数5～9の化合物を含有する液状プライマー組成物、および透明プラスチック基材およびこの基材の少なくとも一方の表面上に形成された上記液状プライマー組成物を塗布、硬化させた塗膜を有する。

明 細 書

透明積層体、眼鏡用プラスチックレンズおよびプライマー組成物

5 技術分野

本発明は、透明積層体、眼鏡用プラスチックレンズおよびその製造に用いられるプライマー組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性および耐衝撃性の高い透明積層体および高温での加熱硬化を必要とせず、眼鏡用プラスチックレンズの如き透明積層体の製造に適したプライマー組成物に関する。

10 従来の技術

プラスチックレンズは傷つきやすい為、その表面にハードコートが施される。さらに表面反射を抑えるために無機物質を蒸着した反射防止コートを施す場合が多い。ハードコートや反射防止コートを施すと、レンズの衝撃性が劣り割れやすくなる。そのため、それを防止するのに、プライマーを塗布することが行われている。

15

一方、レンズ厚を薄くするために、プラスチックレンズ基材の屈折率を高くする必要があるが、レンズ基材の屈折率が例えば1.50より高い場合にはハードコートやプライマーとの屈折率の違いや膜厚差から来る干渉縞を軽減するためにハードコートあるいはプライマーの屈折率をレンズ基材のそれに合わせる必要がある。その際、屈折率を高くするために TiO_2 のような屈折率が高い酸化物をハードコートあるいはプライマーに添加することが提案されている（特開平07-325201号公報および特開平10-332902号公報参照）。

20

レンズ基材にプライマー塗布後、プライマーを硬化させるために加熱する必要があるが、その際、レンズ基材が高屈折率で、耐熱性の低いものである場合には、低温で長時間硬化する必要があるが生じ、生産性が低下する問題がある。

25

そのため、加熱を避けて、熱可塑性のウレタンポリマーを塗布したのち、溶媒を蒸発させることで塗膜を得るタイプのプライマーも提案されている（特表平8-505896号公報）。しかしながら、高屈折率のプライマーとすべく、このプ

- ライマーに通常市販されている屈折率の高い酸化物ゾルを添加すると、得られる塗膜が白濁したり、液がゲル化したりして、長期間実用に耐えうるものではない。
- ウレタンエラストマーと無機微粒子を特定の有機シランで表面処理したものからなるプライマーも提案されている（特開平 9-291227 号公報）が、前記組
- 5 み合わせで必ずしも透明で且つプライマー液が長期安定性のあるものは得られない。

発明の開示

本発明の目的は、プラスチック基材に塗布後に、高温での加熱硬化を必要としない新規なプライマー組成物を提供することにある。

- 10 本発明の他の目的は、本発明の上記プライマー組成物を用いた、透明で、反射防止コートを施した場合でも耐衝撃性が高く且つ耐熱性が高い透明積層体例えば眼鏡用プラスチックレンズを提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

- 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、透明プラスチック
- 15 基材および該基材の少なくとも一方の表面上に形成された塗膜を有する透明積層体であって、該塗膜は（A）ペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造を持たない線状ポリウレタンの自己乳化エマルジョン、
- （B）表面に疎水性基を有する無機酸化物のゾル および
- （C）分子内に少なくとも 1 個の水酸基と水酸基を構成する酸素以外の酸素を少
- 20 なくとも 1 個有する、炭素数 5～9 の化合物

を含有する液状プライマー組成物を塗布、硬化させたものであることを特徴とする透明積層体によって達成される。

- 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 2 に、（A）ペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造を持たないポリウレタンの自己乳
- 25 化エマルジョン、

（B）表面に疎水性基を有する無機酸化物のゾル、および

（C）分子内に少なくとも 1 個の水酸基と水酸基を構成する酸素以外の酸素を少なくとも 1 個有する、炭素数 5～9 の化合物

を含有する液状プライマー組成物によって達成される。

以下、本発明について説明する。

本発明において用いられる自己乳化エマルジョン（A）はペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造を持たない線状ポリウレタンの自己乳化
5 エマルジョンである。

かかるポリウレタンは、例えばカルボン酸基と2個の水酸基を有する化合物、脂肪族ジイソシアネートおよび水酸基を2個有するポリエステルジオール、ポリエーテルジオールあるいはポリカーボネートジオールとを反応せしめることにより得られる。また、この反応の際必要に応じジアミンを共存させることができる。
10 その際、ジアミンとジイソシアネートとの反応によりウレア基が生成する。本発明にいう線状ポリウレタンには、このようなウレア基を含むポリウレタンも包含されると理解されるべきである。ウレア基の割合はウレタン基に対し100モル%以下が好ましい。

カルボン酸基と2個の水酸基を有する化合物としては、例えば2,2-ビス（ヒ
15 ドロキシメチル）-n-酪酸およびプロピオン酸を挙げることができる。

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、1,3,3-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタレンジイソシアネートを挙げることが
20 できる。

また、ジアミンとしては、例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミンを好ましいものとして挙げることができる。

本発明における線状ポリウレタンの自己乳化エマルジョンの代わりに、ポリマー鎖間に架橋構造を持つ架橋ポリウレタンの自己乳化エマルジョンを使用した場
25 合には、塗膜に白化が生じやすく、塗膜被覆物品の耐衝撃性が高くなり、そして液状プライマー組成物が早期にゲル化しやすくなる。またペンダントカルボン酸基を有しない線状ポリウレタンの自己乳化エマルジョンを使用した場合には、この液状プライマー組成物の塗布膜の上にさらに塗布するハードコート液の溶媒に

プライマー塗膜が溶解してハードコート液を汚染しやすくなる。

本発明におけるポリウレタンは、好ましくはビスフェノールA骨格を有する。ビスフェノールA骨格を有しないポリウレタンを後述の SiO_2 ゾルと組み合わせて使用する場合には何ら問題を生じないが、このポリウレタンを後述の複合酸化

5 化物ゾルと組み合わせて使用する場合は、得られる膜に白化が生じたり、塗膜被覆物品の耐衝撃性が低下しやすい。これに対してビスフェノールA骨格を有するポリウレタンを複合酸化物微粒子と組み合わせて使用した場合には膜の白化を防止し、かつさらに高い耐衝撃性を得ることができる。

上記ポリウレタンは、好ましくは10万～100万の数平均分子量を有している。

10

これらのポリウレタンの自己乳化エマルジョンは、塩基性化合物例えば脂肪族アミン、芳香族アミンを添加した水媒体中に上記ポリウレタンを加えて、攪拌することにより製造することができる。好ましくは、粒径10～50nmの大きさの粒子で乳化される。

自己乳化エマルジョンは、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは20～48重量%の固形分濃度に調整される。

15

本発明に用いられる自己乳化エマルジョンは、例えばアビシア(株)のNeoRez(商標)や旭電化工業(株)のアデカボンタイター(商標)として入手できる。

また、自己乳化エマルジョンは、好ましくは、伸び率が240%～500%でありそして100%モジュラスが190kgf/mm²以上である塗膜を与える。

20

樹脂中に後述する無機酸化物微粒子が分散することにより塗膜がより硬くなるため、樹脂の物性が上記物性を満たすものがよい。伸び率が500%を超える塗膜の場合は熱可塑性が強く発揮され塗膜物品としての耐熱性が悪化し易くなる。

伸びが240%未満では耐衝撃性が低下しやすくなる。また、100%モジュラスが190kgf/mm²以上ではさらに優れた耐衝撃性および耐熱性が得られる。

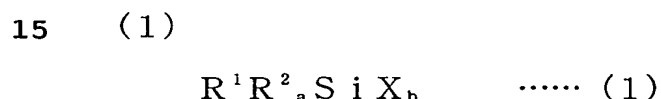
25

本発明で用いられる(B)成分は、表面に疎水性基を有する無機酸化物のゾル

である。このゾルの無機酸化物微粒子は塗膜の硬度、耐熱性および耐候性を高める。またTi、Zrなどの酸化物を含む無機酸化物微粒子は塗膜の屈折率を高めて、干渉縞の発生を防止するのに役立つ。無機酸化物微粒子の表面に疎水性基を有せしめることにより塗膜の白化を防止することができる。

- 5 この疎水性基としては、アルキル基、アクリロキシ基で置換されたアルキル基、メタクリロキシ基で置換されたアルキル基、グリシジルオキシ基で置換されたアルキル基、片末端にアルキル基を有するアルキレングリコール基を例示することができる。これらの中でアクリロキシ基で置換されたアルキル基およびメタクリロキシ基で置換されたアルキル基が、塗膜の安定性が良いので、特に好ましく用
- 10 いられる。無機酸化物微粒子の表面に疎水性基ではないアミノ基またはウレイド基を有せしめても塗膜の白化を防止することができない。

ゾル(B)の無機酸化物としては、例えばSi、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、InおよびTiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物でありそしてその無機酸化物微粒子の表面が下記式



- ここで、 R^1 はメタクリロキシ基もしくはグリシジルオキシ基で置換されていてもよいアルキル基であり、 R^2 はアルキル基であり、Xは加水分解性基であり、aは0、1または2でありそしてbは1、2または3である、但し $a+b=3$ 、
- 20 で表される有機シラン化合物で改質されて表面に疎水性基 R^1 、 R^2 を有せしめているものが好ましい。

- 上記酸化物は、上記元素の単独の酸化物あるいは2種以上の元素の複合酸化物であってもよい。無機酸化物としては、例えば酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化タリウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化チタン、酸化チタン/酸化ジルコニウム複合酸化物、酸化チタン/酸化ジルコニウム/酸化ケイ素複合酸化物等を挙げることができる。複合酸化物は、酸化チタンを少なくとも50重量%含有するものが好ましい。無機酸化物は好ましくは1～
- 25

100 nmの粒径を有する。

- 上記式(1)で表される有機シラン化合物としては、例えばメチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
- 5 γ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、グリシジルオキシメチルトリメトキシシラン、 α -グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン等を挙げることができる。
- 10

- 上記酸化物微粒子の有機シラン化合物による改質は、低級アルコール例えばエタノール中で、無機酸化物微粒子および触媒の存在下に、有機シラン化合物を、低級アルコールの還流下に加水分解せしめることにより行うことができる。
- 15 物微粒子と有機シラン化合物の使用割合は、無機酸化物1重量部当り、好ましくは0.4~2.5重量部、より好ましくは0.5~1.5重量部である。

- ゾル(B)の無機酸化物微粒子としては、さらに SiO_2 微粒子であり、そしてその表面が炭素数1~5の低級アルコール、炭素数4~8のプロピレングリコールモノアルキルエーテルおよび炭素数3~8のエチレングリコールモノアルキルエーテルよりなる群から選ばれるヒドロキシ化合物で改質されて、 SiO_2 微粒子の表面にアルキル基、片末端にアルキル基を有するアルキレングリコール基の疎水性基を有しているものが同様に好ましく用いられる。
- 20

この SiO_2 の表面の改質は、上記ヒドロキシ化合物中、触媒の存在下に SiO_2 微粒子を加熱するのが好ましい。

- 25 上記炭素数1~5の低級アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールおよびヘキサノールを挙げるができる。これらのアルコールは直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。炭素数4~8のプロピレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖

状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、ブチル基およびペンチル基の如き炭素数1～5のアルキル基である。炭素数3～8のエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基は、同様に直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えば上記炭素数1～5のアルキル基およびヘキシル基の如き炭素数1～6のアルキル基である。

- 表面に疎水性基を有する無機酸化物微粒子の分散媒としては、水、アルコール、または水と相溶性がある有機溶媒が用いられる。前記アルコールとしてメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、2-ブタノールなどの飽和脂肪族アルコール類を例示することができ、水と相溶性がある有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコール誘導体類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類などを用いることができる。これらの中で低級アルコール（炭素数1～5の鎖状アルコール）が望ましく用いられる。しかし低級アルコールの使用は後述のように液状プライマー組成物を早期にゲル化させやすくするので、その使用量はできるだけ少量とすることが好ましい。N-メチルピロリドンが無機酸化物ゾルの低級アルコール溶媒または液状プライマー組成物中に添加することにより液状プライマー組成物の早期ゲル化を防止することができる。
- しかしN-メチルピロリドンはその添加量が多いとプラスチック基材を侵し易いので、使用は少量にすべきである。

後述の（C）成分である、分子内に少なくとも1個の水酸基と水酸基を構成する酸素以外の酸素を少なくとも1個有する炭素数5～9の化合物が無機酸化物微粒子の分散溶媒として兼用することができる。

- 本発明において用いられる（C）成分は、分子内に少なくとも1個の水酸基と水酸基を構成する酸素以外の酸素を少なくとも1個有する炭素数5～9の化合物である。この化合物は水と相溶性があり、かつ水の沸点（100℃）よりも高い沸点を有する。

かかる化合物としては、アルキレングリコールのモノアルキルエーテル、ポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテル、アルキレングリコールのモノアシルエステル、ポリアルキレングリコールのモノアシルエステル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールおよびダイアセトンアルコールを挙げることができる。さらに具体的には、例えばエチレングリコールのモノアルキルエーテル（アルキル基の炭素数3～7）、ジエチレングリコールのモノアルキルエーテル（アルキル基の炭素数1～5）、エチレングリコールのモノアシルエステル（アシル基の炭素数3～7）、ジエチレングリコールモノアシルエステル（アシル基の炭素数1～5）、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（アルキル基の炭素数1～4）、
10 プロピレングリコールモノアシルエステル（アシル基の炭素数3～6）を挙げることができる。

上記化合物（C）を使用することにより、本発明の液状プライマー組成物は、長期に安定な溶液として存在することが可能となる。

上記化合物（C）に代えて、炭素数が4以下の分子の小さなアルコール類を溶媒として用いると、ウレタンエマルジョンの各粒子の内部にアルコールが急激に浸透し、分子が膨張するため、ウレタンエマルジョンの粘度が増大して液状プライマー組成物が早期にゲル化するので好ましくない。
15

本発明の上記（A）、（B）および（C）成分を含む液状プライマー組成物は、好ましくは（A）成分100重量部（不揮発分として）当り、（B）成分5～400重量部（無機酸化物として）および（C）成分50～3000重量部を含有してなる。なお（C）成分50～3000重量部には、（B）成分の分散媒として使用されたものを含むものとする。より好ましくは、（A）成分100重量部（不揮発分として）当り、（B）成分20～250重量部（無機酸化物として）および（C）成分80～2000重量部である。
20

また（B）成分の分散媒として好ましく用いられる低級アルコールは、先に説明したように液状プライマー組成物の安定性に悪影響を与えやすいので、低級アルコールの使用量は（C）成分の使用量（50～3000重量部）に対して50重量%以下に保つことが好ましい。
25

水は液状プライマー組成物の粘性、従って塗膜厚みを調整するために好ましく用いられ、(A)成分の分散媒としての水を含めて、重量で表して、(C)成分に対して0.5～10倍使用されることが好ましい。

本発明の液状プライマー組成物は、その他必要によりレベリング剤、潤滑性付与剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤およびブルーイング剤等を含有することができる。また、さらにポリマーの架橋剤、架橋反応を促進させるための触媒を含有していてもよい。レベリング剤や潤滑性付与剤としては、ポリオキシアルキレンとポリジメチルシロキサンの共重合体、ポリオキシアルキレンとフルオロカーボンとの共重合体がとりわけ好ましい。これらは液状プライマー組成物中に例えば0.001～10重量%の割合で含有される。

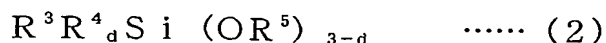
本発明の液状コーティング組成物は、透明プラスチック基材の少なくとも一方の表面に塗布され、それによって塗膜を有する本発明の透明積層体を与える。

透明プラスチック基材としては、特に限定されず、例えばポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エピスルフィド系ポリマー等を挙げることができる。透明プラスチック基材が眼鏡用レンズ基材であるときには、例えばポリウレタン樹脂、ポリメタクリル樹脂、ポリアクリル樹脂、エピスルフィド系ポリマー等を好ましいものとして挙げることができる。

これらの透明プラスチック基材へのプライマー組成物の塗布は、例えばディップ法、フロー法、スピンコート法、スプレー法等によって行うことができる。塗布したのち、例えば50～90℃で数分ないし30分間加熱することにより、硬化塗膜とすることができる。塗膜の厚みは、好ましくは0.1～5 μ mであり、より好ましくは0.2～3 μ mである。0.1 μ mより薄いと耐衝撃性向上効果が小さく、また5 μ mより厚いとハードコートを施したのち硬度が低下することが見られる。

本発明の透明積層体は、上記液状プライマー組成物からなる塗膜の外表面上に、ハードコート膜をさらに有することができる。ハードコート膜としては、シリコン樹脂系の膜、例えば(D) Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、InおよびTiの各元素の酸化物よりなる群から選ばれ且つ粒

径1～100nmの微粒子からなる無機酸化物のゾルおよび(E)下記式(2)



- ここで R^3 はエポキシ基を有する炭素数2～12の基、 R^4 は炭素数1～6のアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、フェニル基またはハロゲン化フェニル基であり、 R^5 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基もしくはアシル基であり、そしてdは0、1または2である、
- 5 5 で表されるエポキシ含有ケイ素化合物またはその加水分解物を含有する組成物からなるものが好ましい。

上記無機酸化物のゾルはハードコート膜の硬度、耐熱性および耐候性を高める。

- 10 10 またTi、Zrなどの酸化物を含む無機酸化物微粒子はハードコート膜の屈折率を、前記プライマー塗膜の屈折率に近くなるように高めて、干渉縞の発生を防止するのに役立つ。上記無機酸化物としては、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 WO_3 、 ZrO_2 、 In_2O_3 および TiO_2 を挙げることができる。これらの無機酸化物は、好ましくは
- 15 15 は1～100 μm の粒径を持つ微粒子からなる。

これらの無機酸化物は、溶媒への分散性を高めるため、必要により、有機シラン化合物の表面処理を施される。表面処理は有機シラン化合物で行うことができる。またこの加水分解物で行うこともできる。有機シラン化合物は無機酸化物に対し20重量%以下の割合で好ましく用いられる。

- 20 20 かかる有機ケイ素化合物としては、下記式(3)、(4)、(5)および(6)で表される化合物を挙げることができる。



- ここで複数の R^6 は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、フェニル基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基またはエポキシ基を
- 25 25 有する有機基でありそしてXは加水分解可能な基である。



ここで R^6 およびXの定義は式(3)に同じである。ただし複数のXは同一でも異なってもよい。



ここで R^6 および X の定義は式(3)に同じである、



ここで X の定義は式(3)に同じである、

- 5 上記式(3)で表される化合物としては、例えばトリメチルメトキシシラン、
 トリエチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシ
 ラン、トリフェニルメトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、フェニ
 ルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチル
 メトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジ
 10 メチルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、
 γ -メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルジメ
 チルエトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルジメチルメト
 キシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピル
 ジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、
 15 γ -グリシドキシプロピルジメトキシエトキシシランおよび β - (3,4-エポ
 キシシクロヘキシル) エチルジメチルメトキシシランを挙げることができる。

- また、上記式(4)で表される化合物としては、例えばジメチルジメトキシシ
 ラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエト
 キシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、
 20 フェニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチ
 ルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -
 メタクリロキシプロピルジメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメ
 チルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 N -
 β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプ
 25 ロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、
 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピル
 メトキシジエトキシシランおよび β - (3,4-エポキシシクロヘキシル) エチ
 ルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

- 上記式（５）で表される化合物としては、例えばメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシランおよび β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを挙げることができる。
- 5
10

上記式（６）で表される化合物としては、例えばテトラエチルオルソシリケートおよびテトラメチルオルトシリケートを挙げることができる。

- 15 上記無機酸化物のゾルの分散媒としては、例えば水、飽和脂肪族アルコール、セロソルブ、プロピレングリコール誘導体、エステル、エーテル、ケトン、芳香族炭化水素およびその他の溶媒を挙げることができる。

- 飽和脂肪族アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、2-ブタノール等；セロソルブとしては、例えば
- 20 25 20 25
- メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ等；プロピレングリコール誘導体としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルアセテート等；エステルとしては、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等；エーテルとしては、例えばジエチルエーテル、メチルイソブチルエーテル等；ケトンとしては、例えばアセトン、メチルイソブチルケトン等；芳香族炭化水素としては、例えばキシレン、トルエン等；その他の例として、エチレングリコール、テトラヒドロフラン、N, N, -ジメチルホルムアミド、ジクロロエタン等を挙げることができる。

無機酸化物の含有量はゾル100重量部当り例えば5～80重量部、好ましくは10～40重量部であることができる。

ハードコート組成物を形成するもう一方の成分は、上記式(2)で表されるエポキシ含有ケイ素化合物またはその加水分解物からなる。エポキシ含有ケイ素化合物またはその加水分解物はハードコート用組成物中に5～60重量%で含有されるのが好ましい。

エポキシ含有ケイ素化合物としては、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランおよび β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

ハードコート用組成物の分散媒としては、例えばグリコール類、脂肪族環状ケトン類、酢酸エステル類、アルコール類およびその他の溶剤を挙げることができる。

グリコール類としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルおよびエチレングリコールモノブチルエーテルを挙げることがで

きる。

脂肪族環状ケトン類としては、例えばシクロヘキサノン、*o*-メチルシクロヘキサノン、*m*-メチルシクロヘキサノンおよび*p*-メチルシクロヘキサノンを挙げることができる。

- 5 酢酸エステル類としては、例えば酢酸エチル、酢酸*n*-プロピルおよび酢酸*n*-ブチルを挙げることができる。

アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールおよび1-ブタノールを挙げることができる。

その他溶溶トナフサおよびメチルエチルケトンを用いることができる。

- 10 ハードコート用組成物は、上記式(2)のエポキシ含有ケイ素化合物を加水分解するために、好ましくは理論的化学量論量の1~10倍の水を含有することができる。

さらに、ハードコート用組成物は、硬化触媒を含有する。

- 15 硬化触媒としては、例えばキレート化合物、脂肪酸塩、第1級~第3級アミン、ポリアルキレンアミン、スルホン酸塩、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸アンモニウム等を挙げることができる。またこれらの化合物と有機メルカプタンやメルカプトアルキレンシランを併用することもできる。

- キレート化合物としては、中心金属が例えばAl、Zr、Co、Zn、Sn、Mn、V、Cu、Ce、Cr、Ru、Ga、Cd、Feであり、配位化合物が例えばアセチルアセトン、ジ-*n*-ブトキシド-モノ-エチルアセテート、ジ-*n*-ブトキシド-モノ-メチルアセテート、メチルエチルケトオキシム、2,4-ヘキサンジオン、3,5-ヘプタンジオン、アセトオキシムである化合物を挙げることができる。

- 25 また、脂肪酸塩としては、例えば2-エチル-ヘキサン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、酢酸、セバシン酸、ドデカン二酸、プロピオン酸、ブラシル酸、イソブチル酸、シトラコン酸、ジエチレンアミン四酢酸の如き脂肪酸の金属塩を挙げることができる。

これらのキレート化合物および脂肪酸塩のより具体的化合物としては、例えば

カルボン酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、アセチルアセトンの金属塩およびアンモニウム塩、エチルアセトアセテートの金属塩、およびアセチルアセトンとエチルアセトアセテートが配位した金属塩を挙げることができる。

- さらに、上記第1級～第3級アミンとしては、脂肪族アミン、芳香族アミン、
- 5 アミノシラン等が好ましい。その例としては、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジメチルアミノプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、
- 10 メンタンジアミン、N-アミノメチルピペラジン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メタキシレンジアミン、テトラクロロパラキシレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、トルイジン、ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-ビス(o-トルイジン)ジアニシジン、
- 15 o-フェニレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、ジアミニジトリルスルホン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン、2, 6-ジアミノピリジン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N, N',
- 20 N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ)プロピル]ピペラジン、N-メチルホルモリン、ヘキサメチレントトラミン、ピリジン、ピラジン、キノリン、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチロー
- 25 ル)フェノール、N-メチルピペラジン、ピロリジン、ホルモリン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチ

ル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランおよび γ -アミノプロピルメチルジエトキシシランを挙げることができる。

上記ハードコート用組成物は、その他必要によりレベリング剤、潤滑性付与剤、
5 紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤およびブルーイング剤等を含有することができる。レベリング剤や潤滑性付与剤としては、ポリオキシアルキレンとポリジメチルシロキサンの共重合体、ポリオキシアルキレンとフルオロカーボンとの共重合体がとりわけ好ましい。これらはハードコート用組成物中に例えば0.001~10重量%の割合で含有される。

10 ハードコート用組成物は、透明積層体のプライマー塗膜上に、例えばディップ法、フロー法、スピコート法、スプレー法等によって行うことができる。塗布したのち、例えば90~120℃で1~24時間加熱することにより、硬化塗膜とすることができる。塗膜の厚みは、好ましくは0.5~5 μm であり、より好ましくは1.0~4.0 μm である。0.5 μm より薄いと硬度が低下し易く、5
15 μm より厚くなるとクラックが入り易くなる。

本発明の透明積層体には、ハードコート膜の上にさらに反射防止コートを設けることができる。

ハードコート膜の上に単層あるいは多層の無機物からなる反射防止膜を設けることにより、反射の低減、透過率の向上、耐候性の向上を図ることが出来る。

20 無機物として、例えばSiO、SiO₂、Si₃N₄、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、MgF₂、Ta₂O₅等を用いて真空蒸着法等によって薄膜を形成する。

ハードコート膜を設ける際には、ハードコートの付着性を改善するためにあらかじめレンズ基材をアルカリ処理、酸処理、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理等で前処理を行うことが有効である。

25 本発明の透明積層体は特に眼鏡用のプラスチックレンズに適するが、たとえば耐衝撃性が求められる安全めがね、耐衝撃性が求められる透明プラスチック板にも適用できる。

発明の効果

本発明によれば高温での加熱硬化を必要とせず、長期に安定性を有するプライマー組成物が得られる。また上記プライマー組成物を用いて、透明で、反射防止コートを施した場合でも耐衝撃性が高く、且つ耐熱性、耐候性、硬度および膜密着性が優れた透明積層体例えば眼鏡用プラスチックレンズが得られる。

5 実施例

本発明の実施例を以下説明する。

実施例および比較例

プライマーの調合の実施例

- (1) ジエチレングリコールモノブチルエーテル (ダイセル化学工業 (株) 商品名: ブチルジグリコール) 127 g と蒸留水 507 g を混合し、次にレベリング剤として 3M 製のフローラッド FC-430 を 0.5 g 添加する。その混合液を攪拌しながら、NeoRez R-9679 (ペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造を持たない線状ポリウレタンからなる微粒子の水分散体、線状ポリウレタンはビスフェノール A 骨格を含まない、固形分: 37%、伸び率: 350%、100%モジュラス: 406 kgf/cm²、アビシア (株) 製) を 162 g 添加し、均一な溶液とする。次に、SiO₂ゾル 1 (2-プロパノール分散、平均粒径 10 nm、不揮発分 30%、SiO₂の微粒子の表面はプロピル基により疎水化) を 200 g 添加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー 1 とした。
- (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルジグリコール) 119 g と蒸留水 477 g を混合し、次にレベリング剤として 3M 製のフローラッド FC-171 を 0.5 g 添加する。その混合液を攪拌しながら、アデカボンタイター HUX-350 (ペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造を持たない線状ポリウレタンからなる微粒子の水分散体、線状ポリウレタンはビスフェノール A 骨格を含まない、固形分: 30%、伸び率: 450%、100%モジュラス 200 kgf/cm²、旭電化 (株) 製) を 200 g 添加し、均一な溶液とする。次に、SiO₂ゾル 2 (n-プロピルセロソルブ分散、平均粒径 10 nm、不揮発分 30%、SiO₂の微粒子の表面は片末端にプロピル基を有するエチ

レングリコール基により疎水化)を200 g添加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー2とした。

(3) 上記(1)のプライマー1の調製において使用したジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルジグリコール)127 gをダイアセトンアルコール
5 127 gに変えた以外は上記(1)と同様の方法でプライマー3を得た。

(4) エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)142 gと蒸留水568 gを混合し、次にレベリング剤として日本ユニカー製のSILWET L-77を1 g添加する。その混合液を攪拌しながら、NeoRez R-9679を203 g添加し、均一な溶液とする。次に、SiO₂ゾル1を83 g添
10 加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー4とした。

(5) ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルジグリコール)122 gと蒸留水487 gを混合し、次にレベリング剤として3M製のフローラッドFC-430を0.5 g添加する。その混合液を攪拌しながら、アデカボンタイターHUX-320(ペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造
15 を持たない線状ポリウレタンからなる微粒子の水分散体、線状ポリウレタンがビスフェノールA骨格を含む、固形分:32%、伸び率:250%、100%モジュラス360 kgf/cm²、旭電化(株)製)を188 g添加し、均一な溶液とする。次に、TiO₂、ZrO₂、SiO₂からなる複合酸化物ゾル1(TiO₂:ZrO₂:SiO₂=78.5:1.5:19.0、メタノール分散、平均粒径10
20 nm、不揮発分30%、複合酸化物微粒子の表面をメタクリロキシ基置換アルキル基を有するシランで処理したもの)を200 g添加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー5とした。

(6) 上記(5)のプライマー5の調製において使用した複合酸化物ゾル1のメタクリロキシ基置換アルキル基の表面処理の代わりに、グリシジルオキシ基置換
25 アルキル基を有するシランで処理したもの(複合酸化物ゾル2)を同量用いる以外は(5)と同様の方法でプライマー6を得た。

(7) ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルジグリコール)129 gと蒸留水388 gを混合し、次にレベリング剤として3M製のフローラッドF

C-430を0.5 g添加する。その混合液を攪拌しながら、アデカボンタイターHUX-320を342 g添加し、均一な溶液とする。次に、複合酸化物ゾル1を135 g添加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー7とした。

(8) 上記(2)のプライマー2の調製において使用したジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルジグリコール)119 gの代わりに、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを119 g使用すること以外は上記プライマー2の調製方法と同様の方法でプライマー8を得た。

(9) 上記(7)のプライマー7の調製において使用したジエチレングリコールモノブチルエーテル129 gの代わりに、エチレングリコールモノアセテートを129 g使用すること以外は上記プライマー7の調製方法と同様の方法でプライマー9を得た。

プライマーの調合の比較例

(10) 上記(1)のプライマー1の調製において使用したジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルジグリコール)127 gの代わりに、エタノールを127 g使用すること以外は上記プライマー1の調製方法と同様の方法でプライマー10を得た。

(11) ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルジグリコール)119 gと蒸留水476 gを混合し、次にレベリング剤として3M製のフローラッドFC-430を0.5 g添加する。その混合液を攪拌しながら、スーパーフレックス150(架橋ポリウレタンからなる微粒子の水分散体、不揮発分:30%、伸び率:331%、100%モジュラス:191 kgf/cm²、第一工業製薬(株)製)を200 g添加し、均一な溶液とする。次に、SiO₂ゾル1を200 g添加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー11とした。

(12) メタノール625 gと蒸留水70 gにレベリング剤として日本ユニカー製のSILWET L-77を1 g添加する。その混合液を攪拌しながら、スーパーフレックス107(架橋ポリウレタンからなる微粒子の水分散体、不揮発分:25%、伸び率:250%、100%モジュラス:85 kgf/cm²、第一工業製薬(株)製)を160 g添加し、均一な溶液とする。次に、SiO₂ゾル3(メ

タノール分散、平均粒径10 nm、不揮発分30%、SiO₂微粒子表面がメチル基により疎水化)を133 g添加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー12とした。

(13) 上記(1)のプライマー1の調製において使用したSiO₂ゾル1の代わりに、SiO₂ゾル4(水分散、平均粒径10 nm、表面改質処理なし、不揮発分30%、pHが10)を用いること以外は上記プライマー5の調製と同様の方法でプライマー13を得た。

(14) 上記(5)のプライマー5の調製において使用したジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルジグリコール)の代わりにエタノールを用いること以外は上記プライマー5の調製と同様の方法でプライマー14を得た。

(15) ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルジグリコール) 163 gと蒸留水650 gを混合し、次にレベリング剤として3M製のフローラッドFC-430を0.5 g添加する。その混合液を攪拌しながら、スーパーフレックス107(前述の架橋ポリウレタン)を100 g添加し、均一な溶液とする。次に、複合酸化物ゾル2を83 g添加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー15とした。

(16) メタノール659 gにレベリング剤として日本ユニカー製のL-77を6 g添加する。その混合液を攪拌しながら、スーパーフレックス150(前述の架橋ポリウレタン)を158 g添加し、均一な溶液とする。次に、複合酸化物ゾル2を177 g添加し、均一になるまで攪拌したものをプライマー16とした。

(17) 上記(5)のプライマー5の調製において使用した複合酸化物ゾル1の代わりに、表面処理しない酸化セリウムゾル(水分散、pH=3.5、平均粒径8 nm、不揮発分30%、酢酸で安定化)を用いること以外は上記プライマー5の調製と同様の方法でプライマー17を得た。

(18) 上記(5)のプライマー5の調製において使用した複合酸化物ゾル1のメタクリル基を有するシランによる表面処理に代えてアミノ基を有するシランで表面処理したもの(複合酸化物ゾル3)を用いる以外は上記プライマー5の調製と同様の方法でプライマー18を得た。

(19) 上記(5)のプライマー5の調製において使用した複合酸化物ゾル1のメタクリル基を有するシランによる表面処理に代えてウレイド基を有するシランで処理したもの(複合酸化物ゾル4)を用いる以外は上記プライマー5の調製と同様の方法でプライマー19を得た。

5 ハードコート調合の実施例

(1) SiO_2 ゾル(水分散、平均粒径10 nm、不揮発分40%、pHが3) 183 gを秤取り、攪拌および冷却しながら、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを155 g、徐々に添加し、添加終了後1時間攪拌した。次に、1-メトキシ-2-プロパノールを512 gと、イタコン酸を28 g添加し、攪拌溶
10 解させ、均一な溶液とした。さらに、 SiO_2 ゾル(水分散、平均粒径10 nm、不揮発分30%、pHが10) 122 gを一度に添加し、レベリング剤としてL-7001 (シリコーン界面活性剤、日本ユニカー(株)製)を0.4 g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を30℃で48時間熟成し、ハードコート液1を得た。

15 (2) TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 からなる複合酸化物ゾル5 ($\text{TiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 82 : 0.7 : 18$ 、メタノール分散、平均粒径10 nm、不揮発分30%)を327 gと、蒸留水110 gを秤取り、混合した。そこへ、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを169 g、攪拌しながら徐々に添加し、添加終了後1時間攪拌した。次に、1-メトキシ-2-プロパノールを38
20 7 gと、テトラエチレングリコールモノメタクリル酸エステルを2 g添加した。さらに、硬化触媒としてアセチルアセトンアルミニウムを4 g、レベリング剤としてL-7001 (シリコーン界面活性剤、日本ユニカー(株)製)を0.4 g添加し、1時間攪拌した。上記混合液を25℃で48時間熟成し、ハードコート液2を得た。

25 コートレンズの作成の実施例

各種プライマーおよびハードコートを調合後、室温で3日間放置した後に塗布を実施した。

プラスチックレンズ基材として次のAおよびBの2種を用意した。

A : ジエチレングリコールビスアリルカーボネートのレンズ (屈折率 1.50, PPG 社製モノマー”CR-39”を熱硬化成形したもの)

B : チオウレタン樹脂のレンズ (屈折率 1.66, 三井化学 (株) 製モノマー”MR-39”を熱硬化成形したもの)

- 5 上記各種レンズ基材を洗浄乾燥した後、各プライマーを 10 cm/分の引上げ速度でディッピングを行い、5 分室温乾燥後、50℃で 10 分間加熱した。室温まで冷却後、各ハードコート液を 15 cm/分の引上げ速度でディッピングを行い、5 分室温乾燥後、120℃で 60 分間加熱した。

- さらに、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の順で各 4 層ずつ真空蒸着することで無反射コートを施した。

塗布レンズの性能評価の実施例

このようにしてプライマー塗膜、ハードコート塗膜および無反射コートを施したレンズは以下の方法で評価し、性能を表 1 に示した。

- 密着性試験 : ゴバン目試験 JISK 5400 に準拠したクロスハッチ試験をおこなった。すなわち膜の表面にナイフで縦横それぞれ 1 mm 間隔で 11 本の平行線のキズをつけて 100 個のマス目を作り、これにセロファン粘着テープを接着した後これをはがしたときの膜が剥離せずに基材に付着しているマス目の数を数えて % で表示した。

膜硬度試験

- 20 スチールウール #0000 を用い 1 kg 荷重で 10 往復こすり、膜の傷の付きぐあいを以下の基準に基づき膜の硬度を相対比較した。

5 : 全く傷が付かない、4 : 若干の傷が付く、3 : 傷が付く、2 : ひどい傷が付く、1 : 基材まで傷が付く

膜厚測定

- 25 ガラス板にプライマーおよびハードコート液を上記と同じ条件で別々に塗布、硬化した後、塗膜の一部を削り取り、その段差より膜厚を求めた。

耐衝撃性

ANSI Z80.1 に基づき、重さ 16.32 g の鋼球を、525 mm の高さ

にセットし、初速度を与えながら下向きに落下させてレンズの凸面に衝突させ、初速度を段階的に増加させて落下を繰り返して破壊試験を行った。耐衝撃性は、レンズが破壊するかもしれないクラックが入った場合の衝突エネルギー量とその前の落下で破壊およびクラック発生がなかった場合の衝突エネルギー量の間値

- 5 (試料 5 個の平均値) を耐衝撃性衝突エネルギー (J) として表した。なお F D A 規格では 0.2 J 以上が要求されている。レンズ基材として中心厚 1.0 ~ 1.3 mm のマイナス度数のプラスチックレンズを用いた。

測定に先立ち、レンズは 20 °C の雰囲気下でそれぞれ 24 時間放置した後、20 °C の室温下で落球試験を行った。

10 耐候性

キセノンウエザ・オ・メーター耐候促進試験機 (ブラックパネル温度 63 °C、水スプレーを 2 時間当たり 18 分間噴霧、照射強度 340 nm にて 0.35 W / m²) を用い、各レンズを用いて、240 時間照射後の外観、密着性を評価した。

耐熱性

- 15 60 °C 雰囲気下に 60 分放置後、クラックの有無で判定、クラックの発生しなかったものは 5 °C ずつ雰囲気温度を上昇させながら、クラックが入る温度まで試験を実施し、クラックが入らなかった温度の上限を示した。

液の安定性

20 °C で 3 ヶ月間保存し、液の状態、および塗膜の外観を観察した。

- 20 なお、実施例 1 におけるプライマー塗膜の屈折率は 1.50、ハードコート塗膜の屈折率は 1.48 であり、実施例 5 におけるプライマー塗膜の屈折率は 1.65、ハードコート塗膜の屈折率は 1.64 であった。

表 1

	プライマ-液 番号	ハ-ド-コート 液番号	レンズ 基材	プライマ-液の 安定性	プライマ- 膜厚 (μm)	ハ-ド-コート 膜厚 (μm)
実施例 1	1	1	A	変化なし	1.5	3.0
実施例 2	2	1	A	変化なし	2.0	3.0
実施例 3	3	1	A	変化なし	1.4	3.0
実施例 4	4	1	A	変化なし	1.8	3.0
実施例 5	5	2	B	変化なし	1.3	2.0
実施例 6	6	2	B	変化なし	1.3	2.0
実施例 7	7	2	B	変化なし	2.0	2.0
実施例 8	8	1	A	変化なし	2.0	3.0
実施例 9	9	2	B	変化なし	2.0	2.0
比較例 1	1 0	2	A	3 日後ゲル化	—	—
比較例 2	1 1	1	A	4 週間後ゲル化	1.7	3.0
比較例 3	1 2	1	A	7 週間後ゲル化	1.2	2.0
比較例 4	1 3	1	A	変化なし	1.4	3.0
比較例 5	1 4	2	B	3 日後ゲル化	—	—
比較例 6	1 5	2	B	変化なし	1.1	2.0
比較例 7	1 6	2	B	4 週間後ゲル化	0.4	2.0
比較例 8	1 7	2	B	7 週間後ゲル化	1.2	2.0
比較例 9	1 8	2	B	7 週間後ゲル化	1.1	2.0
比較例 10	1 9	2	B	7 週間後ゲル化	1.2	2.0

表 2

	外觀	硬度	密着性	耐候性	耐熱性	耐衝擊性
実施例 1	良好	4 ~ 5	100%	良好	80℃	0.4 J
実施例 2	良好	4 ~ 5	100%	良好	80℃	0.4 J
実施例 3	良好	4 ~ 5	100%	良好	80℃	0.4 J
実施例 4	良好	4 ~ 5	100%	良好	75℃	0.8 J
実施例 5	良好	4 ~ 5	100%	良好	80℃	0.8 J
実施例 6	良好	4 ~ 5	100%	良好	80℃	0.9 J
実施例 7	良好	4 ~ 5	100%	良好	75℃	1.3 J
実施例 8	良好	4 ~ 5	100%	良好	80℃	0.4 J
実施例 9	良好	4 ~ 5	100%	良好	75℃	1.3 J
比較例 1	—	—	—	—	—	—
比較例 2	良好	4 ~ 5	100%	良好	70℃	0.1 J
比較例 3	良好	4 ~ 5	100%	良好	65℃	0.1 J
比較例 4	白化	4 ~ 5	100%	—	—	—
比較例 5	—	—	—	—	—	—
比較例 6	白化	4 ~ 5	100%	—	—	—
比較例 7	白化	4 ~ 5	100%	—	—	—
比較例 8	白化	4 ~ 5	100%	—	—	—
比較例 9	白化	4 ~ 5	100%	—	—	—
比較例 10	白化	4 ~ 5	100%	—	—	—

請求の範囲

1. 透明プラスチック基材および該基材の少なくとも一方の表面上に形成された塗膜を有する透明積層体であって、該塗膜は（A）ペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造を持たない線状ポリウレタンの自己乳化エマルジョン、
- 5 (B) 表面に疎水性基を有する無機酸化物のゾル および
- (C) 分子内に少なくとも1個の水酸基と水酸基を構成する酸素以外の酸素を少なくとも1個有する、炭素数5～9の化合物
- 10 を含有する液状プライマー組成物を塗布、硬化させたものであることを特徴とする透明積層体。
2. 上記自己乳化エマルジョン（A）が伸び率が240%～500%でありそして100%モジュラスが190kgf/mm²以上である、上記自己乳化エマルジ
- 15 ョンのみからなる塗膜を与える請求項1に記載の透明積層体。
3. 自己乳化エマルジョン（A）の線状ポリウレタンがビスフェノールA骨格を含有する請求項1または2に記載の透明積層体。
- 20 4. 前記液状プライマー組成物は、（A）成分100重量部（不揮発分として）当り、（B）成分5～400重量部（無機酸化物として）および（C）成分50～3000重量部を含有する請求項1に記載の透明積層体。
- 25 5. 前記疎水性基はアルキル基、アクリロキシ基で置換されたアルキル基、メタクリロキシ基で置換されたアルキル基、グリシジルオキシ基で置換されたアルキル基および片末端にアルキル基を有するアルキレングリコール基よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の透明積層体。

6. ゾル (B) の無機酸化物が Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、In および Ti の各元素の酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物の微粒子でありそしてその表面が下記式 (1)



- 5 ここで、 R^1 はメタクリロキシ基もしくはグリシジルオキシ基で置換されていてもよいアルキル基であり、 R^2 はアルキル基であり、X は加水分解性基であり、a は 0、1 または 2 でありそして b は 1、2 または 3 である、但し $a + b = 3$ 、
で表される有機シラン化合物で改質されることにより前記微粒子の表面に疎水性基を有する請求項 1 に記載の透明積層体。

10

7. ゾル (B) の無機酸化物が酸化チタンを少なくとも 50 重量% 含む複合酸化物である請求項 1 に記載の透明積層体。

15

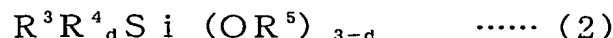
8. 前記 (C) 成分は、アルキレングリコールのモノアルキルエーテル、ポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテル、アルキレングリコールのモノアシルエステル、ポリアルキレングリコールのモノアシルエステル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールおよびダイアセトンアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の透明積層体。

20

9. 液状プライマー組成物からなる塗膜の外表面上に、ハードコート膜をさらに有する請求項 1 に記載の透明積層体。

25

10. ハードコート膜が (D) Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、In および Ti の各元素の酸化物よりなる群から選ばれ且つ粒径 1 ~ 100 nm の微粒子からなる無機酸化物のゾルおよび (E) 下記式 (2)



ここで R^3 はエポキシ基を有する炭素数 2 ~ 12 の基、 R^4 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、フェニル

基またはハロゲン化フェニル基であり、 R^5 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基もしくはアシル基であり、そしてdは0、1または2である、
で表されるエポキシ含有ケイ素化合物またはその加水分解物を含有する組成物を塗布、硬化させたものである請求項9に記載の透明積層体。

5

1 1. ハードコート膜の上に無反射防止膜をさらに有する請求項9に記載の透明積層体。

1 2. 請求項9または1 1に記載の透明積層体からなる眼鏡用プラスチックレンズ。

10

1 3. (A)ペンダントカルボン酸基を有し且つポリマー鎖間に架橋構造を持たない線状ポリウレタンの自己乳化エマルジョン、

(B) 表面に疎水性基を有する無機酸化物のゾル および

15 (C) 分子内に少なくとも1個の水酸基と水酸基を構成する酸素以外の酸素を少なくとも1個有する、炭素数5～9の化合物
を含有する液状プライマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J7/04, G02B1/10, 1/11, G02C7/04, B32B27/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J7/04, G02B1/10, 1/11, G02C7/04, B32B27/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-162403 A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 16 June, 2000 (16.06.00), Claims & EP 518687 B & CA 2071096 A & TW 200564 A & US 5496641 A & DE 69221781 T2 & KR 267444 B	1-13
A	JP 9-329701 A (Hoya Corporation), 22 December, 1997 (22.12.97), Claims (Family: none)	1-13
A	JP 8-505896 A (SDC Coatings Inc.), 25 June, 1996 (25.06.96), Claims & US 5316791 A & WO 94/17116 A & AU 9460232 A & EP 680492 B & TW 274563 A & DE 69402682 T2 & CN 1115989 A & ES 2104349 T2 & SG 47408 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 September, 2001 (27.09.01)

Date of mailing of the international search report
09 October, 2001 (09.10.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

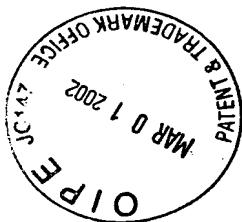
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JP 4-178418 A (Sakata Inx Corporation), 25 June, 1992 (25.06.92), Claims (Family: none)</p>	1-13



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 J 7/04, G 02 B 1/10, 1/11, G 02 C 7/04, B 32 B 27/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 J 7/04, G 02 B 1/10, 1/11, G 02 C 7/04, B 32 B 27/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-162403 A (日本板硝子株式会社) 16. 6月. 2000 (16. 06. 00) 特許請求の範囲 & EP 518687 B&CA 2071096 A&TW 200564 A&US 5496641 A&DE 69221781 T2&KR 267444 B	1-13
A	JP 9-329701 A (ホーヤ株式会社) 22. 12月. 1 997 (22. 12. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 09. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-505896 A (エスデイシー コーディングス インコーポレイテッド) 25. 6月. 1996 (25. 06. 96) 特許請求の範囲&US 5316791 A&WO 94/17116 A&AU 9460232 A&EP 680492 B&TW 274563 A&DE 69402682 T2&CN 1115989 A&ES 2104349 T2&SG 47408 A	1-13
A	JP 4-178418 A (サカタインクス株式会社) 25. 6月. 1992 (25. 06. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 G-23 の書類記号 (GLS-A)	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/05814	国際出願日 (日.月.年) 04.07.01	優先日 (日.月.年) 05.07.00
出願人(氏名又は名称) 日本エーアールシー株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 J 7/04, G 02 B 1/10, 1/11, G 02 C 7/04, B 3 2 B 2 7/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 J 7/04, G 02 B 1/10, 1/11, G 02 C 7/04, B 3 2 B 2 7/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-162403 A (日本板硝子株式会社) 16. 6月. 2000 (16. 06. 00) 特許請求の範囲 & EP 518687 B&CA 2071096 A&TW 200564 A&US 5496641 A&DE 69221781 T2&KR 267444 B	1-13
A	J P 9-329701 A (ホーヤ株式会社) 22. 12月. 1 997 (22. 12. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 09. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-505896 A (エスデイシー コーティングス インコーポレイテッド) 25. 6月. 1996 (25. 06. 96) 特許請求の範囲&US 5316791 A&WO 94/171 16 A&AU 9460232 A&EP 680492 B& TW 274563 A&DE 69402682 T2&CN 1115989 A&ES 2104349 T2&SG 474 08 A	1-13
A	JP 4-178418 A (サカタインクス株式会社) 25. 6 月. 1992 (25. 06. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

10/069918

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

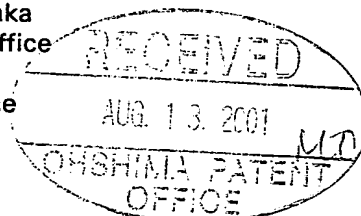
NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

OHSHIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Bldg.
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0004
JAPON

AUG 15 2001



Date of mailing (day/month/year) 07 August 2001 (07.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference G-23(GLS-A)	International application No. PCT/JP01/05814

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

NIPPON ARC CO., LTD. (for all designated States except US)

KAYANOKI, Hisayuki (for US)

International filing date : 04 July 2001 (04.07.01)

Priority date(s) claimed : 05 July 2000 (05.07.00)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 20 July 2001 (20.07.01)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR

National : CN, JP, KR, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Shinji GARASHI

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

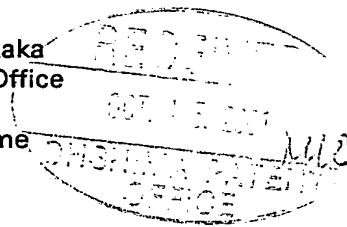
NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHSIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Bldg.
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0004
JAPON



07.10.2001

Date of mailing (day/month/year) 04 October 2001 (04.10.01)	
Applicant's or agent's file reference G-23(GLS-A)	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/05814	International filing date (day/month/year) 04 July 2001 (04.07.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 05 July 2000 (05.07.00)
Applicant NIPPON ARC CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
05 July 2000 (05.07.00)	2000-204051	JP	27 Augu 2001 (27.08.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin d s Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer David MALEK Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHSIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Bldg.
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0004
JAPON

JAN 22 2002

Date of mailing (day/month/year) 10 January 2002 (10.01.02)		
Applicant's or agent's file reference G-23(GLS-A)		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/05814	International filing date (day/month/year) 04 July 2001 (04.07.01)	Priority date (day/month/year) 05 July 2000 (05.07.00)
Applicant NIPPON ARC CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 10 January 2002 (10.01.02) under No. WO 02/02676

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.91.11
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference

(if desired) (12 characters maximum) G - 2 3 (G L S - A)

Box No. I TITLE OF INVENTION

TRANSPARENT LAMINATE, PLASTIC LENS FOR SPECTACLES AND PRIMER COMPOSITION

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

NIPPON ARC CO., LTD.

136, Anegasakikaigan, Ichihara-shi, CHIBA 299-0107
JAPAN

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☒ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box**Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

KAYANOKI Hisayuki

c/o Nippon ARC Co., Ltd.,

136, Anegasakikaigan, Ichihara-shi,
CHIBA 299-0107 JAPAN

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.**Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE**

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

OHSHIMA Masataka

OHSHIMA PATENT OFFICE, Fukuya Bldg.,
3, Yotsuya 4-chome, Shinjuku-ku,
TOKYO 160-0004 JAPAN

Telephone No.

03-3356-7565

Facsimile No.

03-3356-8826

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No. V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ **AP** ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA** Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP** European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA** OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates | <input type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MA Morocco |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IN India | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> ZA South Africa |
| | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐
- ☐

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) 05.07.00	Patent Application No.2000-204051	Japan		
item (2)				
item (3)				

☒ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1)

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY			
Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):		Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):	
ISA / JP		Date (day/month/year)	Number Country (or regional Office)

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING	
This international application contains the following number of sheets: request : 3 description (excluding sequence listing part) : 25 claims : 3 abstract : 1 drawings : 0 sequence listing part of description : 0 Total number of sheets : 32	This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input type="checkbox"/> other (specify):
Figure of the drawings which should accompany the abstract:	Language of filing of the international application: Japanese

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT	
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).	
OHSHIMA Masataka, patent attorney	

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application: 3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application: 4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2): 5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received: 6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	

THIS PAGE BLANK (USPTO)